

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-262465

(43)Date of publication of application : 11.10.1996

---

(51)Int.Cl. G02F 1/1343  
C03C 17/245

---

(21)Application number : 07-064495

(71)Applicant : TOYO SHIGYO KK

(22)Date of filing : 23.03.1995

(72)Inventor : TSUBOI MASAOKI  
TAMURA SEIICHI  
MUNEHISA MASAKO

---

## (54) METHOD FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE PATTERN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the throughput and to easily cope with the scale-up by removing a mask printed with an ink erasable with water and an unnecessary transparent conductive film with water or aq. soln.

CONSTITUTION: A mask pattern is provided on a substrate to pattern a transparent conductive film, e.g. a color filter or plastic substrate, with an ink erasable with water by means of a relief plate. After the transparent conductive film is formed, the partially printed ink, i.e., the mask, is removed by a liq. consisting essentially of water. Although the removing method depends on the kind of ink, the masked substrate having the transparent conductive film is dipped in water, water is sprayed, or the substrate is lightly rubbed with brush or sponge while spraying water to remove the mask. Besides, when the mask is removed to form a conductive pattern, the substrate is irradiated with an ultrasonic wave, or the ultrasonically vibrated water is injected.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-262465

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1343			G 0 2 F 1/1343	
C 0 3 C 17/245			C 0 3 C 17/245	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-64495

(22)出願日 平成7年(1995)3月23日

(71)出願人 592004703  
東洋紙業株式会社  
大阪府大阪市浪速区芦原1丁目3番18号

(72)発明者 坪井 當昌  
埼玉県狭山市大字水野321-38

(72)発明者 田村 誠一  
東京都江戸川区東篠崎町1-3-22

(72)発明者 宗久 真子  
神奈川県足柄下郡真鶴町真鶴763

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 透明導電性パターンの形成方法

(57)【要約】

【目的】 エッチング技術や金属マスクを用いず、印刷によりマスクを形成し、マスクを除去するのに水を用いて、高精度で、異物付着が少なく、寸法精度が良く、歩留まりが高く、かつ大型化が容易な透明導電性パターンの製造方法を提供する。

【構成】 基板上の透明導電膜を必要とする以外の部分に親水性インキを凸版印刷し、乾燥後、透明導電膜を形成し、水または水を主成分とする液にて印刷されたインキ及び不要な透明導電膜を除去して透明導電性パターンを製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カラーフィルタを有しまたは有さない基板上の透明導電膜を必要とする以外の部分に、水で除去しうるインキをインキが印刷される部分以外には印刷版が被印刷体に接触しない印刷法を用いて印刷し、乾燥した後、透明導電膜を成膜し、水または水を主成分とする液により印刷されたインキ及び必要としない透明導電膜を除去することを特徴とする、透明導電性パターンの形成方法。

【請求項2】 水または水を主成分とする液により、印刷されたインキを除去すると同時、あるいはその後に超音波を照射してインキ及び／又は必要としない透明導電膜を除去することを特徴とする請求項1に記載の透明導電性パターン形成方法。

【請求項3】 得られた透明導電性パターンを、更に150℃以上600℃以下の温度で後加熱し、透明導電膜の体積抵抗率を $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にする請求項1又は2に記載の透明導電性パターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、パターン状の透明導電膜の形成方法に関し、特にカラー液晶表示装置あるいはプラズマディスプレイ用の透明導電膜、あるいはプラスチック基板等に好適なパターン状の透明導電膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】透明導電膜をパターンニングするには、従来、透明導電膜に低級酸化物をマスクとしてエッチングする方法（特開昭57-125921号公報）や透明導電膜に感光性レジストを塗設し露光、現像してからレジストをマスクとしてエッチング液でエッチングする方法（特開昭62-12010、特開昭62-153826、特開平04-75028号各公報）、あるいは金属のマスクを基板に密着して取り付け、透明導電膜を成膜する方法が知られている。しかし、前記のエッチングする方法は、感光性レジストを塗設、乾燥する設備や露光、現像する設備等のフォトリソグラフィ工程とエッチングする工程が必要で、設備的にも複雑であり、スループットが減少し、総じてコスト高になる欠点があった。更にエッチング工程ではエッチング除去された透明導電膜が、液中で基板に再付着し、異物付着故障を起こすことも多かった。またエッチングには強酸性の液を使用するため、使用後の液の排出にも公害防止の特別の処理を取る必要があった。

【0003】金属マスクによる透明導電膜をパターンニングする方法では、低抵抗の透明導電性の膜を得るために基板を加熱すると、基板と、マスク及び／又は治具との熱膨張の違いによりマスクが基板より浮いて、パターンのエッジがボケた透明導電膜になる欠点があり、更にマスクと基板が接触するために、透明導電膜パターンや基

板を傷付ける恐れがあった。また、ガラスの破片で異物故障が生ずることもあった。また、これらの欠点の除く方法として、マスキング部に有機溶剤で除去出来るインキを印刷した後、透明導電膜を全面に形成し、次いでインキを有機溶剤で除去する方法が提案されている（特開昭63-311329号公報）。しかしながら、上記の方法では有機溶剤を用いているので、作業場の雰囲気が悪化するばかりでなく、火災防止や使用済の廃液処理にも特別な配慮を必要とする等の問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような欠点を解決し、高度なフォトリソグラフィ技術を必要とせず、しかもスループットが良く、大型化への対応も容易で、大量生産が容易であり、かつ有機溶剤を使用することなくパターン精度のよい透明導電性パターン形成方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の如き従来技術の欠点無く、透明導電膜のパターン精度が良好で、大型化にも対処可能な透明導電膜の形成法について種々研究の結果、水で除去しうるインキによるマスク印刷、低温での透明導電膜の形成、パターン状に印刷されたインキ及び必要としない透明導電膜の除去、そしてある場合には後加熱を組み合わせることにより歩留りが良く、著しく安価で優れたパターン状の透明導電膜を形成する方法を見出し、本発明を達成した。即ち、本発明は、カラーフィルタを有しまたは有さないガラスあるいはプラスチックなどの基板上の透明導電膜を必要とする以外の部分に、マスクとして水で除去しうるインキを凸版を用いて印刷し、乾燥した後、透明導電膜の成膜後にマスクが水で除去される温度で透明導電膜を成膜し、水または水を主成分とする液により印刷されたマスク及び必要としない透明導電膜を除去することを特徴とする、透明導電性パターン形成方法である。

【0006】本発明によれば、表面に保護層を有するカラーフィルタ、あるいは表面が平坦なカラーフィルタを有するプラスチックまたはガラス基板、あるいはこのようなカラーフィルタを有さない熱的に劣化あるいは変形しやすいプラスチック基板、あるいはガラス基板および金属板など（以下単に“基板”と称する）の上に、透明導電性パターンを歩留りよく形成できる。即ち基板の透明導電膜を必要とする以外の部分に水可溶性インキを印刷し、インキを乾燥したのち、透明導電膜をインキが水で除去しうる温度で成膜し、次いでインキを溶解あるいは剥離して除去し、非印刷部にパターン状の透明導電膜を形成することができる。また、本発明より、前記の如くしてインキを除去したのち、150℃以上で後加熱することにより、より低抵抗の透明導電膜を形成することができる。

【0007】以下、本発明を更に詳細に説明する。ま

ず、透明導電膜をパターンニングしようとする基板、例えばカラーフィルタあるいはプラスチック他の基板に水で除去しうるインキでマスクパターンを凸版を用いて印刷する。このインキは透明導電膜を成膜後に水で溶解あるいは剥離などにより除去しうるものであるが、基板の最上面はカラーフィルタの保護膜あるいはカラーフィルタの顔料入りの層、あるいは単にガラス、あるいはプラスチック基板等であるために、印刷に通常用いられる有機溶剤をベースとするインキでは、透明導電膜の成膜後に成膜時の熱によりインキが基板の最上面に密着してしまつて、透明導電膜を成膜後、インキを水で除去できなくなる。そのために、水をベースの主成分とするインキで印刷し、インキの乾燥温度、及び透明導電膜の成膜温度を低くしてマスクとして印刷されたインキを透明導電膜の成膜後に除去して、透明導電膜のパターンを作ることができるようにすることが必要である。

【0008】印刷法としてはスクリーン印刷、パッド印刷、あるいはフレキソ印刷、グラビア印刷、平版印刷などが知られているが、本発明に適する印刷法は凸版印刷、フレキソ印刷である。それは凸版またはフレキソ版を用いる印刷法は、版にインキが付いた所のみが基板に接触してインキが基板に印刷される印刷法であり、透明導電膜が成膜される部分には印刷時には非接触である特徴がある。他にスクリーン印刷の場合では、透明導電膜を成膜する部分、つまりインキが通らないところでも版の裏が基板に接触することになり、異物が基板に付着したり、インキの裏面への廻り込みによって透明導電性パターンにの付着が生ずる確率が高い。これに対して凸版印刷方式ではマスクとなる部分以外には基板に接触しないため、異物あるいはインキの付着のために不合格品が出るのが減少し、歩留りを向上するのに効果的である。また凸版を用いた印刷法としては直刷り凸版方式と凸版オフセットの方法があるが、後者はブランケットが透明導電膜の成膜されるべき所に接触するので好ましくなく、前者の直刷りの凸版方式が好ましい。版材としてはゴム版あるいは樹脂凸版あるいは金属凸版を用いることができる。特にゴム版あるいは樹脂凸版は金属凸版のように硬度が高くなく、版の凸部が基板に接触しても基板が傷つくことが少なく、非常に好ましいものである。更に樹脂凸版あるいはゴム凸版はスクリーン印刷に比べて寸法安定性が高いのも好ましいことである。

【0009】樹脂凸版としては市販のフレキソ版で、しかも水性インキで印刷できる版を用いることができる。例えば東洋紡績(株)製のコスモライト、富士写真フイルム(株)製の富士トレリーフ、日本ペイント(株)製のフレキシード、ルナフレックス・クッションプレート、Flex-Light FL-KORPC、デュボン(株)のCYRELなどの樹脂凸版、あるいは Spec. Publ. R. Soc. Chem.No.133, pp23-32 (1993)に記載されているようなフレキソ印刷版が適している。ゴム

版の場合、レーザ彫刻により作られたゴム凸版は本発明に好適なものの一つである。樹脂凸版あるいはゴム版の硬度はショアー硬度25以上90以下のものがあるが、画像部の解像性あるいは基板を誤って傷つけないために、ショアー硬度40以上75以下の版が好適である。本印刷法によって、用いるインキの物理的性状、例えば粘度、降伏値及び化学的性状、溶媒と樹脂組成、固形分含量、顔料、微量の添加剤などは最適に調整されて使用される。本発明に用いる印刷インキは水をベースとするインキであり、水溶性の樹脂及び／又は乳化してミクロゲルを水中で作る樹脂(親水性バインダーと記す)、例えば”特殊印刷とコンバーティング 加工技術研究会発行、発行年1990年 P170-P171”を参照、および水、ときには少量のアルコール系の有機溶剤、pH調節材、あるいは体質顔料、粘性あるいはチキソトロピック性などの印刷適性調整のための添加剤、および必要に応じて着色剤としての染料あるいは／および顔料を含んでもよい。

【0010】印刷法として樹脂凸版の版を用いる印刷法を採用する場合、本発明で用いるインキ成分の配合割合は水100重量部に対し、親水性バインダーは5以上30重量部以下であり、その量は樹脂の種類あるいは分子量によって異なる。また印刷適性を改善するために公知の改質用添加剤を加えることができる。例えば、桐山春雄・鳥羽山満・田中丈之編著「塗料・インキ用添加剤」シーエムシー社、第2刷1990年9月25日発行、P58-P118及び、P159-P184などに記されている添加剤を加える事が出来る。更に主溶剤の水に、印刷適性の改良あるいは乾燥促進のため、低級アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、正ブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなど、あるいは他の水溶性有機溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどを水の15重量%以下加えてもよい。これらの有機溶剤のインキへの添加量が水に対して15重量%より高くなると、インキを印刷して乾燥後、基板へのインキの密着が強すぎ、透明導電膜を成膜後、インキを溶解または剥離しにくくなる傾向があるので避ける方がよい。

【0011】本発明のインキに用いられる親水性バインダー樹脂としては水に溶解あるいは乳化するものが好ましく、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルベンジルエーテル共重合体、ビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の塩、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール、カゼイン、また水溶性のゼラチン、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、水溶性ナイロン、水溶性澱粉、デキストリン、アクリル樹脂のエマルジョン、ポリアクリル酸の架橋ポリマー、

例えばエチレン／アクリレート共重合体、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースメタクリロイルベタイン／メタクリル酸ブチル共重合体、N-オクチルアクリルアミド／メタクリル酸t-ブチルアミノエチル／AA／(メタ)-アクリル酸エステル共重合体などを挙げることができる。この中でゼラチンは通常水には溶けず、40℃以上の湯で溶解しうるので好適なものであるが、ゼラチンを蛋白質分解酵素例えばプロナーゼP〔科研化学(株)製〕により酵素分解して低分子量化したゼラチンや、ゼラチンの原料のコラーゲンをアルカリあるいは酸加水分解して低分子量成分を抽出したゼラチンは25℃程度の水(以下単に水と示す)に易溶であり、非常に好ましいものである。あるいは水に溶けぬ通常のゼラチンであっても、ゼラチンを水と加熱して溶解させたのち作ったインキを印刷後、直ちに50℃以上120℃以下で加熱乾燥させると、いわゆるゾルタイプのゼラチン皮膜になり、水に溶けるようになり、これも好ましいものである。

【0012】またポリビニルアルコール(PVAと略す)は、特にケン価度が88%程度の部分けん化PVAは水に溶けやすい。完全けん化PVA、部分けん化PVAともに分子量が低いもの、例えば分子量10,000以下のものが水に溶け易い点で好ましい。またPVAをベースにしたインキは常温の水よりも、40℃以上の水で印刷パターンを膨潤してから溶解あるいは剥離する方が、印刷したマスクパターンをより早く除去することができる。ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩(これらの塩の陽イオン成分としては水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウムなどの陽イオンなど)、などは好ましいものであるが、易溶解性の観点から分子量20,000以下のものがより好ましい。また、陽イオン成分としてはナトリウムイオン、カリウムイオンより、アンモニウムイオンの方が、例えばTF-T-LCDのカラーフィルタ用に使う場合はICを安定に作動させるので好ましい。

【0013】必要によりインキに配合される染料および／または顔料の色相は、主に印刷したパターンを検版しやすくするものである。これらは目的により適宜選択できるが、濃度は印刷されたパターンを検版しう程度、例えば透過濃度0.2程度以上でよく、青色、緑色、黒、紫、赤などの色相が好ましい。また、染料および／または顔料は2種類以上混合して用いることも出来る。なお、染料および／または顔料については「COLOR

INDEX」他を参照して選択出来る。染料および／または顔料あるいは体質顔料は少なくとも良分散あるいはより好ましくは濁りのでないほど微分散しうものである必要があり、それは印刷パターンの解像力を上げるためにも必要である。具体的には、染料としては、例えばアゾ系、アントラキノン系、ベンゾジフラノン系、縮合メチン系等が挙げられる。また顔料としては、例えば

アゾレーキ系、キナクリドン系、フタロシアニン系、イソインドリノン系、アントラキノン系、チオインジゴ系等の有機顔料、黄鉛、酸化鉄、クロムバーミリオン、クロムグリーン、群青、紺青、コバルトブルー、コバルトグリーン、エメラルドグリーン、カーボンブラック等の無機顔料が適している。

【0014】染料および／または顔料の使用割合は、色相、使用する染料および／または顔料の種類、印刷されたパターンの乾燥膜厚等によって適宜選択され、好ましくはインキ全体に対して、0.1~20重量%、更に好ましくは0.2~10重量%が適している。また印刷適性を整えるための体質顔料が必要なときは二酸化けい素、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの少なくとも1種類以上をインキの0.2~10重量%の範囲で添加することが出来る。体質顔料の平均粒径としては0.01μm以上10μm以下、より好ましくは0.02μm以上5μm以下である。透明導電膜の成膜のマスクとしては液晶ディスプレイの場合、通常100μmから200μm、より好ましくは60μm、最も好ましくは30μm幅のインキ像を印刷出来る印刷方法であれば充分である。これはすでに述べた凸版方式で印刷しうる解像力である。

【0015】インキによるマスクの膜厚は透明導電膜の成膜時にマスクが破損しない膜厚が好ましく、本発明では0.3~30μmであるが、好ましくは乾燥したインキパターン中に含まれる残留水分あるいは残留溶媒がITOの成膜時に真空の引きが悪くならないように、また透明導電膜パターンを得る時にマスクの除去のし易さから10μm以下の乾燥膜厚になるように印刷するのが好ましい。膜厚の最低はピンホールが生じない印刷膜厚、つまり成膜時にマスクになりうる膜厚であり、膜厚の最高は実用的に透明導電膜を成膜時に真空引きがよく、また成膜後マスクをより短時間で水で溶解又は剥離して、除去しうる膜厚として決められる。このような観点からインキを溶解除去する時、最も好ましいインキの乾燥膜厚は0.8μm~5μmである。

【0016】透明導電膜は、ITO(Indium Tin Oxide)やIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>x</sub>、ZnO<sub>x</sub>等の金属酸化物を主成分とする酸化物を、例えばスパッタリング、真空蒸着、電子ビーム蒸着、イオンプレーティング等の薄膜形成法により基板に被着して形成される。特に、カラーフィルタ用には透明導電膜は低抵抗と共に可視光に対して透明である事が要求される。透明導電膜は成膜後、熱処理を行うことにより更に低抵抗で経時劣化の少ない透明な導電膜となることは例えば特開平3-110716号公報に述べられている。また後加熱により熱処理することは特開昭62-12010、特開平4-75028、特開平5-81943号各公報などにも記されているが、特開昭62-12010号公報では比較的低温(例えば10℃以上200℃以下)で透明

な導電膜を成膜し、次いでレジストをマスクにしてエッチングにより透明導電膜をパターン化し、更に窒素雰囲気中で熱処理することが述べられている。また特開平 4-75028 号公報ではエッチング特性を良くするために 270℃以下で成膜し、200~300℃まで後加熱することが述べられているが、本発明のように水で除去しうるマスクを印刷し、基板の最上層に ITO を成膜後、マスクを水で除去されるような低温で成膜し、後加熱する方法は記されていない。

【0017】そして、従来の熱処理方法には、真空中あるいは窒素中で熱処理する方法と空气中で熱処理する方法があった。真空中あるいは窒素中で熱処理する場合には、成膜直後の膜組成がより高温で成膜したときに電気抵抗最小となるような膜組成、もしくはその組成よりも僅かに酸素過多の組成としていた。一方、空气中で熱処理する場合は、成膜直後の膜組成が電気抵抗最小となるような膜組成よりも成膜中は酸素欠乏の組成、例えば図 1 の R a 値の条件で成膜したものであった。更に、特公昭 51-36875 号公報には基板上で透明導電膜を必要としない部分を、熱分解可能な物質で被覆し、次いでこの基板に室温にて真空蒸着により透明導電膜を形成したのち、300℃以上の温度で被覆物質を熱分解して除去して、透明導電膜のパターンを形成することは述べられているが、本発明のように被覆物質（マスク）を水で除去することは開示されていず、熱に弱い基板には論外の方法である。本発明においては、耐熱性が余り高くないガラス基板上のカラーフィルタ、あるいはガラスより耐熱性の低いプラスチック、ガラスあるいは石英ガラス、時にはシリコンウエハーにマスクを形成後、低抵抗で高透過率の透明導電膜のパターンを形成できるように低温で成膜し、その後、後加熱を基板を損傷しないように比較的低温で行っている。成膜の基板温度は印刷されたマスクが水で除去することができる温度範囲であり、これはインキによっても異なるが、0℃以上 160℃以下、より好ましくは 25℃以上 140℃以下である。残留水分の除去のために最も好ましいのは 60℃以上 120℃以下である。比較的低温で成膜すると特にパッチ式のスパッター装置の場合、基板の加熱と冷却に時間があまりかからなく成膜効率が向上する利点もある。

【0018】図 1 に、密度 85% のターゲットを用い ITO をスパッターした時の、アルゴンガス中の酸素流量と ITO 膜の表面抵抗率を、図 2 には図 1 の条件で作られた ITO 膜の光透過率（膜厚 1500 Å）を示す。成膜直後に抵抗値が最小値 R b となるやや酸素流量が多いところでは、空气中で熱処理することによって膜は酸化され、表面抵抗は後加熱後は高くなる。一方、密度 85% の ITO ターゲットを用いて成膜する場合は、ITO 膜の光透過率は酸素流量の少ないところ（R a）では酸素欠陥のために低く、このためアルゴン 300 SCCM

に対して酸素 1.5 SCCM 以下では着色が多い。またアルゴン 300 SCCM に対し酸素流量が 5 SCCM 以上では、後加熱しても表面抵抗があまり低くならないために、液晶カラーフィルタに用いられる ITO としては好ましい物ではない。従って、低抵抗で高透過率の ITO 膜を得るためには、本発明のような特定の ITO 膜成膜条件と後加熱の条件が必要となる。また密度が 95% の ITO ターゲットを用いる場合には、アルゴン 300 SCCM に対して酸素 1.5 SCCM 以上 7.5 SCCM 以下で好ましい膜が得られる。

【0019】透明導電膜を形成したのち部分的に印刷されたインキ、即ちマスクは、水を主成分とする液により除去する。除去する方法はインキの種類により異なるが、マスク付基板に透明導電膜を形成したものを、水に浸すか、水をスプレーするか、またある場合には水に浸さずに、水をスプレーしつつブラシあるいはスポンジで軽くこすってマスクを除去する。水に浸した場合や水をスプレーした場合は、ブラシあるいはスポンジで軽くこすってマスクを除去してもよい。特に、カラーフィルタ基板の場合には、水に浸漬し、水をスプレーするだけでインキを除去することがカラーフィルタの最上層にブラシまたは／およびスポンジが接触しないので最もよい。水に若干量、好ましくは 30% 以下の水溶性有機溶剤、例えばエチルアルコール、メチルアルコール、アセトンを加えてもよいが、コスト高になりやすい。また、マスクのインキの種類により、インキが酸性あるいはアルカリ性の水に溶けやすいか、膨潤して除去されやすい場合は、水に酸あるいはアルカリを加えてもよい。特にカラーフィルタあるいは TFT 基板に透明導電膜を作る場合は、アルカリの陽イオンとしてはアンモニウムイオンあるいは有機アルカリのイオンが好ましい。インキのマスクを除去して透明導電性パターンを作る時、水中で試料に超音波を照射するか、超音波で振動させた水を試料に噴射するとパターンエッジがきれいになることが見いだされた。超音波の周波数としては 20 kHz 以上 1 MHz が用いられるが、とくに 20 kHz から 100 kHz の超音波が適している。照射時間としては超音波のパワーにより異なるが、20 秒ないし 15 分である。

【0020】後加熱する条件は透明導電性パターンを作る基板により異なるが、後加熱の方法は透明導電性パターンを設けた基板を加熱できればどのような方法でもよく、ランプによる輻射及び／又は対流加熱、ヒーターによる加熱方法などが用いられ、具体的にはエアオーブン、真空オーブンあるいはホットプレートが用いられ、エアオーブンでは 3 分以上 60 分以内、実用的には 5 分以上 30 分以内後加熱することが好ましい。ライン内のホットプレートであるとエアオーブンの約 1/2 ないし 1/6 の後加熱時間で十分でよい。後加熱の条件は、基板の耐熱性、例えば基板の変形、伸縮、劣化あるいは着色などにより温度と時間が異なるが、体積抵抗率

が  $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以下となる条件が選ばれる。カラーフィルタ基板の場合は、 $550 \text{ nm}$  の光透過率が少なくとも  $85\%$  以上、より好ましくは  $90\%$  以上にするために、温度は  $150^\circ\text{C}$  以上  $300^\circ\text{C}$  以下、より好ましくは後加熱前と後加熱後の色差 ( $\Delta E_{uv}$ ) が  $3.5$  以下  $0$  以上となる  $150^\circ\text{C}$  以上  $250^\circ\text{C}$  以下がより好ましい。またガラスやシリコン基板の場合は耐熱性があるため、 $150^\circ\text{C}$  以上  $600^\circ\text{C}$  以下好ましくはガラスに永久変形が起こりにくい  $150^\circ\text{C}$  以上  $400^\circ\text{C}$  以下の温度条件で後加熱する。また、本方法によって作ることが出来る透明導電性パターンは現在のところ体積抵抗率  $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  以上のものである。後加熱の効果としては体積抵抗率の低下、光透過率の向上、X線ピーク強度の増大にみられる結晶性の増大などがあり、体積抵抗率の経時変化が減少する効果もある。

【0021】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。

実施例 1~4

基板として市販の厚さ  $135 \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムにコロナ照射した後、牛皮ゼラチン 2 部を、水 60 部にメチルアルコール 40 部よりなる液に溶かした溶液にフォルマリン 0.6 部を加えたゼラチン溶液を塗布して、ポリエチレンテレフタレートフィルムにゼラチン  $0.1 \mu\text{m}$  厚の下塗り皮膜を形成した。これを乾燥してゼラチン皮膜を硬化させた。この基板に水溶

性牛皮ゼラチン 8 重量%、およびコロイダルシリカ 0.5 重量%を含む親水性インキで、マスクとしてのインキの乾燥厚さ  $2 \mu\text{m}$  になるように、ITO パターン以外の所に日本ペイント (株) の樹脂凸版フレキシード V と上記のインキで印刷し、 $60^\circ\text{C}$  で乾燥してマスクを形成した。次いで、酸化スズを 10 重量%含む、相対密度  $8.5$  % の ITO ターゲットを用いてアルゴン  $300 \text{ SCCM}$ 、酸素を  $1 \sim 5 \text{ SCCM}$  に 4 段階変化させた雰囲気中で、基板を  $100^\circ\text{C}$  に保ってマグネトロンスパッター法で真空冶金 (株) 製の相対密度  $8.5$  % ITO ターゲットを用いて ITO を  $1500 \text{ \AA}$  厚に成膜した。次に、ITO を成膜したマスク付基板を KOH で pH 10.5 にした  $35^\circ\text{C}$  の水に浸漬し、2 分間上下に揺動してマスクを除去した。マスクのみ除去されて、下塗りのゼラチン膜は除去されず、マスクが印刷されなかった所に ITO がパターン状に形成された。この状態での ITO の表面抵抗率を三菱油化 (株) 製「Loresta AP」表面抵抗測定機で測り、また基板をリファレンスとしての  $550 \text{ nm}$  での透過率を日本分光 (株) 製 Ubest-55 分光光度計で測った。これらの結果を表 1 に示した。次いで、パターン状の ITO が付いた基板を  $170^\circ\text{C}$ 、1 時間、後加熱して、再び ITO の抵抗値と  $550 \text{ nm}$  での透過率を測った。これらを表 1 に示す。

【0022】

【表 1】

11

12

成膜方法

雰囲気ガス

基板温度

実施例 1	スパッター法	アルゴン 300 SCCM	酸素 1 SCCM	100℃
" 2	"	"	2 SCCM	"
" 3	"	"	3 SCCM	"
" 4	"	"	4 SCCM	"

ITO 透明導電膜の表面抵抗率 ( $\Omega/\text{Sq}$ )

550 nm の光透過率 (%)

		後加熱なし	後加熱後	後加熱なし	後加熱後
実施例 1	149	48	68	82	
" 2	71	19	80	94	
" 3	36	45	88	95	
" 4	28	93	92	97.5	

## 【0023】実施例 5

300mm×400mmの大きさ、厚さ1.1mmのコーニング（株）製7059ガラス基板にクロムの線幅30 $\mu\text{m}$ 、開口部90 $\mu\text{m}$ ×330 $\mu\text{m}$ のブラックマトリックスを設け、開口部にB、G、Rのストライプ状の顔料レジスト〔日本合成ゴム（株）製カラーレジスト RED, GREEN, BLUE〕のパターンを厚さ1.5 $\mu\text{m}$ に塗設し、現像して1色のパターンを作り、それを繰り返してR、G、Bの3色の11インチ用LCDカラーフィルタパターンを1枚のガラス基板に作成した。これに平坦化層として日本合成ゴム（株）製オプトマーSS・5200を乾燥膜厚2.0 $\mu\text{m}$ になるように塗設した。

【0024】このものに、カラーフィルタパターンと電極端子部以外の所に、東洋紡績（株）製の樹脂凸版コスモライトCLG170Fを用いて、ポリビニルアルコール〔（株）クラレ製ポバール203〕20重量%を水に溶解して、これに微粉硫酸バリウムを3.5重量%含有した印刷インキで印刷を行い、60℃で乾燥してマスクを作成した。マスクの乾燥膜厚は1.5 $\mu\text{m}$ であった。なお、この印刷パターン解像度をテストしたところ60 $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースを解像できた。その後、酸化スズ10重量%を含む酸化インジウムのターゲット

（相対密度95%）を用いて、アルゴン300SCCM、酸素6.5SCCMで基板を100℃に保ってITOをスパッターして、1500ÅのITOをマスクの開口部に成膜した。25℃のpH10の水に、ITOを成膜した基板を2分間浸漬したのち、水をスプレーしつつ柔いナイロンブラシローラーの間を通して、マスクと不要の透明導電膜を除去した。マスクが印刷されなかった所にITOがパターン状に形成できた。この状態でのITOの表面抵抗値は46 $\Omega/\text{Sq}$ 、545nmでの光透過率は84.5%であった。次いで、この基板を230℃、10分オープンに入れて加熱したのち、再びITOの表面抵抗率と545nmでの空気をリファレンスとした光透過率を測った。表面抵抗率は18 $\Omega/\text{Sq}$ であり、545nmの透過率は96.5%であり、TFT・LCD（Thin Film Transistorを用いた液晶表示装置）用カラーフィルタの透明導電膜として十分な性能を有していた。

## 【0025】実施例 6

1.1mm厚のアルカリガラスに二酸化けい素を0.1 $\mu\text{m}$ 塗設し、乾燥したに二酸化けい素膜を有するガラス基板を用い、この基板にポリアクリル酸ナトリウムを基材とする樹脂凸版用インキで殆どが100 $\mu\text{m}$ 幅のITO下部電極以外の所に富士トレリーフCS-NKの版を



用いて膜厚  $2.1 \mu\text{m}$  にマスクを印刷して  $85^\circ\text{C}$  で乾燥した。基板を  $110^\circ\text{C}$  にして ITO を高周波イオンプレーティングで成膜して  $2700 \text{ \AA}$  の ITO を成膜した。ITO 成膜部の表面抵抗は  $40 \Omega/\text{Sq}$ 、および  $545 \text{ nm}$  の透過率は  $82\%$  であった。 $28 \text{ kHz}$ 、 $300 \text{ W}$  の超音波を照射している pH 11 の水に試料を超音波の強度が強い付近に 2 分間浸漬し、ついで柔らかいクリーンルーム用の布（ベルクリーン）で拭いてマスクと不要の透明導電膜を洗い落とした。このリフトオフ法により、ITO のパターンはエッジがきれいに作られた。超音波を試料に照射すると、照射しない場合に比べて格段に ITO のパターンエッジはきれいだった。これを  $270^\circ\text{C}$  で 60 分加熱して再び表面抵抗と  $545 \text{ nm}$  の透過率を測定したところ、各々  $12 \Omega/\text{Sq}$ 、 $95\%$  となった。この基板に常法で Cr のブラックマトリックスを作り、B、G、R のパターンをインキ膜厚  $1.2 \mu\text{m}$  になるように順次平版印刷法で作成し、その後表面を研磨して平坦な表面にした。更により平坦化するために実施例 5 の平坦化剤を  $2 \mu\text{m}$  塗設し、更に ITO の上部電極を設けて STN 用の液晶カラーフィルタを作成した。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明の方法を用いることにより、高度な微細加工技術やエッチング技術を必要とせず、金属のマスクを用いず、また有機溶剤ではなく水あるいは水溶

液で印刷されたマスクと不要な透明導電膜を除去して、ガラス基板、カラーフィルタ基板又はプラスチック基板上に、光透過率の高い透明導電膜パターンを形成することが出来る。しかも、本発明による透明導電膜のパターンは寸法精度がよく、基板が傷付きにくく、製造コストが安く、またマスクパターンをスクリーン印刷するのに比較して、ITO パターン面となる基板に印刷版が接触しないため異物やインキが基板に付着する頻度が非常に少なくなり歩留りが上がる。また、印刷したマスクを除去したのち、後加熱することにより低抵抗、高光透過率の透明導電膜を得ることができる。更に印刷法を採用してマスクを形成しているために  $40 \text{ cm}$  幅以上の大型基板にも対応し得る。

#### 【図面の簡単な説明】

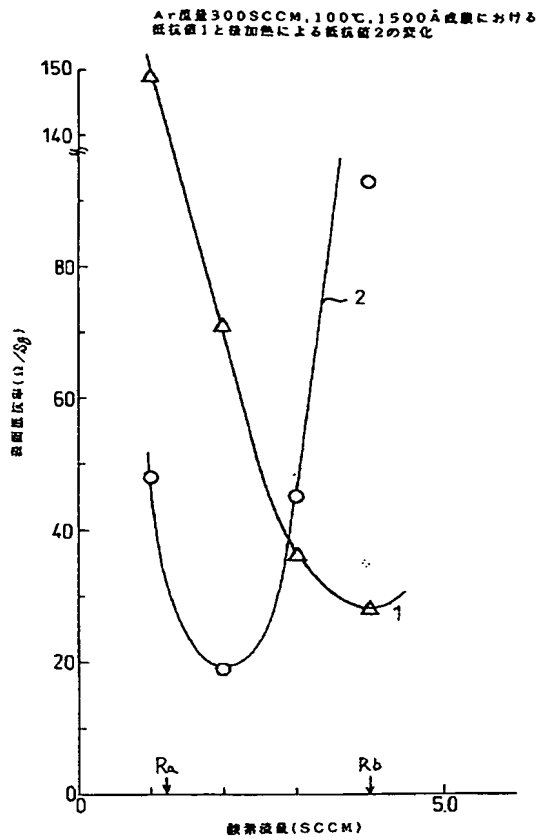
【図 1】ITO の表面抵抗率と  $100^\circ\text{C}$  にして  $1500 \text{ \AA}$  厚に成膜した場合における  $\text{Ar } 300 \text{ SCCM}$  の酸素流量を変化させた時の関係を示すグラフである。

【図 2】ITO の  $100^\circ\text{C}$  成膜において、 $\text{Ar } 300 \text{ SCCMN}$  の酸素流量を変化させた時の  $1500 \text{ \AA}$  厚の ITO の  $550 \text{ nm}$  における透過率を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

- 1  $100^\circ\text{C}$  成膜、後加熱なし。
- 2  $100^\circ\text{C}$  成膜、後に  $170^\circ\text{C}$ 、1 時間加熱。

【図1】



【図2】

